

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11016602 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 01 . 99**

(51) Int. Cl.

H01M 10/40

(21) Application number: **09166762**

(22) Date of filing: **24 . 06 . 97**

(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC**

(72) Inventor: **TAKECHI KENSUKE
SHIGA TORU**

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE FOR BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deterioration of the structural material of a battery and the deterioration of battery performance even in the case where water intrudes the non-aqueous electrolyte by adding the organic silicon compound having Si-N coupling, which reacts with water and halogen acid so as to eliminate them, in the non-aqueous electrolyte including the support electrolyte, which reacts with water and generated the halogen acid.

SOLUTION: Organic silicon compound having Si-N coupling reacts with water and halogen acid, and the

Si-N coupling is uncoupled for cleavage so as to decompose the water and halogen acid. Decomposition product after the reaction is harmless to the battery performance, and since the decomposition product is organic compound, it has affinity with the non-aqueous electrolyte. As an organic silicon compound having Si-N coupling, the organic silicon compound, which includes single or plural Si-N coupling in a molecule, is used, and the silicon compound, which has Si-N coupling in the shape of Si-N-Si coupling in a molecule, is used. Organosilazane compound and organo di-silazane compound are usually used.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

AG

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-16602

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-166762

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月24日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 武市 憲典

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 志賀 亨

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

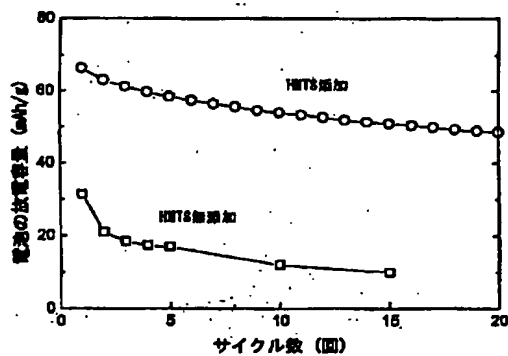
(74) 代理人 弁理士 北川 治

(54) 【発明の名称】 電池用非水電解液

(57) 【要約】

【目的】 非水電解液電池において、水の混入に基づくハロゲン酸の発生を防止して、電池の劣化を防ぐ。

【構成】 水との反応によりハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む電池用非水電解液又はこれを用いた非水電解液電池において、水やハロゲン酸と反応してこれらを無害化する、Si-N結合を有する有機ケイ素化合物を添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む非水電解液に、前記水及びハロゲン酸と反応してこれらを除去する、Si-N結合を有する有機ケイ素化合物を添加したことを特徴とする電池用非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用非水電解液に関し、更に詳しくは、例えば一定のハロゲン化合物等を支持電解質とした非水電解液を用いるリチウム二次電池等において、不可避免的に介在し得る少量の水分に起因してハロゲン酸が発生することへの対策を講じた電池用非水電解液に関する。

【0002】



【0005】フッ化水素は電池構成材料を劣化させ、更に電池性能を劣化させると言う問題がある。更に、前記「化1」の反応は高温域で促進されることが知られている。このため、例えば、 $-30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ の温度域での安定的動作が要求される電気自動車のバッテリー用二次電池においては特に問題が顕著となり、 LiPF_6 を支持電解質とする非水電解液電池は適用が困難であるとされている。

【0006】そしてこの問題を解決するため、従来、次のような提案がされている。例えば特開平4-284372号公報に記載された非水電解液二次電池の発明においては、 LiPF_6 を支持電解質とする非水電解液に対し、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaO から選ばれる酸化物を添加することにより、これらの酸化物が電解液に生じたフッ化水素を吸着し、反応系外へ除去する、としている。

【0007】又、特開平7-122297号公報に記載された非水電解液電池の発明においては、 LiPF_6 を支持電解質とする非水電解液に対し、酸無水物（例えば、無水酢酸）を添加することにより、これらの酸無水物が電解液中の水を予め捕捉して、前記「化1」の反応を抑制する、としている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記特開平4-284372号公報に記載の発明については、本件発明者の追試によれば、電池として現実的に許容し得る添加量の酸化物によっては、フッ化水素の除去は極めてゆっくりと進行するため、フッ化水素の発生速度に追いつかない。従って、フッ化水素による電池の劣化等を有効に防止するに至らない、と言う問題がある。

【0009】一方、前記特開平7-122297号公報に記載の発明については、酸無水物による脱水効果は高いが、その結果、酸無水物に起因する酸が発生することになり、いわば、ハロゲン酸を他の酸に置換するだけのことである。そしてハロゲン酸に対して例えば酢酸等は

* 【従来の技術】リチウム又はその化合物を電極活物質に用い、そのことから電解液として支持電解質を含む有機溶媒を利用する非水電解液電池が、例えば電子部品用小型電源としての一次電池や、電気自動車のバッテリー用等に向けられる二次電池あるいはリチウムイオン電池等としてその有用性を注目されている。

【0003】これらの非水電解液電池において、上記の支持電解質には、例えばハロゲン化合物である LiPF_6 等が良く用いられているが、非水である筈の電解液中に若干の水分が不可避免的に混入していたり、あるいは他の電池材料からの吸着により生じた水分が存在していたりすると、次の「化1」に示すような反応が起こり、フッ化水素 HF のごときハロゲン酸を発生させる。

【0004】

【化1】

相対的に弱酸であるとは言え、やはり電解液や電池缶材料の劣化をもたらすことになりは、本質的な解決になっていない。

【0010】そこで本発明では、水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む電池用の非水電解液、又はこれを用いた非水電解液電池において、ハロゲン酸による弊害を有効に防止し、しかも上記従来技術のような二次的な問題も生じさせないことを、その解決すべき技術的課題とする。

【0011】

【着眼点】本件発明者は、ハロゲン酸の発生原因となる水分を除去する脱水剤を検討していた際に、脱水のみならず脱ハロゲン酸の機能をも有し、上記課題の解決に有効である、オルガノシラザン化合物を中心とする一定の有機ケイ素化合物群を発見するに至った。

【0012】

【課題を解決するための手段】

【0013】（第1発明の構成）上記課題を解決するための本願第1発明（請求項1に記載の発明）の構成は、水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む非水電解液に、前記水及びハロゲン酸と反応してこれらを除去する、Si-N結合を有する有機ケイ素化合物を添加した電池用非水電解液である。

【0014】（第2発明の構成）本願第2発明（請求項には記載していない）の構成は、少なくとも正/負極のいずれかの活物質としてリチウム又はその化合物を含み、かつ、第1発明に係る電池用非水電解液を用いる非水電解液電池である。

【0015】

【発明の作用・効果】第1発明において、非水電解液中に若干の水分が混入していたり、あるいはこの水分が支持電解質と反応してハロゲン酸が遊離していたりしても、これらの水分やハロゲン酸が前記の有機ケイ素化合物と反応することにより、除去される。なお、かかる作

用・効果は、第2発明においても同様である。

【0016】この有機ケイ素化合物と水、又はハロゲン酸との反応は非常に速やかに起こるため、特開平4-284372号に記載の発明のような反応速度の不足による不具合がなく、又、本発明においては特開平7-122297号公報に記載の発明のように二次的に他の有害物質を生ずると言う不具合もない。

【0017】以上のことから、本発明に係る電池用非水電解液においては、水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を用いているにも関わらず、非水電解液に水が混入しても、電池構成材料の劣化や電池性能の劣化が阻止される。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、第1発明、第2発明の実施の形態について説明する。

【0019】〔1. 本発明の対象〕原則として、水と反応してハロゲン酸を生じ得る支持電解質を含む電池用非水電解液及びこれを用いた非水電解液電池は、全て本発明の対象となり得る。現在のところ、非水電解液電池は、少なくとも正／負極のいずれかの電極活物質としてリチウム又はその化合物を用いる、いわゆる「リチウム電池」が殆どを占めている。

【0020】本発明の対象であるこのようなリチウム電池の2、3の例として、負極にリチウムを用いると共に正極には二酸化マンガン、フッ化亜鉛、酸化銅あるいは塩化チオニル等を用いるリチウム乾電池（一次電池）、負極にリチウム又はその合金を含むと共に正極には活性炭、二硫化チタンあるいは二硫化モリブデン等を用いるリチウム蓄電池（二次電池）、負極にリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を用いると共に正極にリチウム遷移金属化合物を用いるリチウムイオン電池、等を挙げることができる。

【0021】なお、上記のようなリチウム電池でなくても、前記本発明の課題が生じ得る限りにおいて、本発明の対象たる電池用非水電解液、非水電解液電池である。

【0022】〔2. 支持電解質〕支持電解質とは、電池用非水電解液において、電解液の導電率を高めて電池の充電と放電を効率的に行うと言う目的で添加された物質を言う。良く知られた支持電解質に LiPF_6 や LiBF_4 があるが、本発明ではこれらに限定されず、他にも、例えば LiAsF_6 のように、水と僅かに反応してフッ化水素の *

* ようなハロゲン酸を生じ得る支持電解質一般が含まれる。

【0023】〔3. 電池用非水電解液における有機溶媒〕支持電解質との特段のミスマッチがない限りにおいて、有機溶媒の種類には限定がない。その2、3の例として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、γブチロラクトン等や、これらの二種以上の混合溶媒を使用できる。

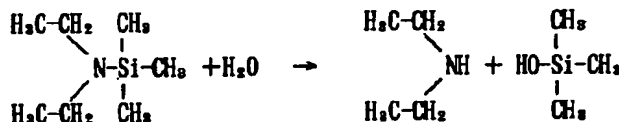
10 【0024】〔4. Si-N結合を有する有機ケイ素化合物〕本発明のSi-N結合を有する有機ケイ素化合物は、水やハロゲン酸との反応性に富み、そのSi-N結合が開裂することにより水やハロゲン酸を分解する能力を持つ。そして、反応後の分解生成物は電池性能に対して無害である。又、有機化合物であるから、非水電解液に対する親和性を有している。なお、上記の、「Si-N結合を有する有機ケイ素化合物」とは、分子中に単数又は複数のSi-N結合を有するものを含むのは当然として、その他に、分子中に例えばSi-N-Si結合と

20 言う形でのSi-N結合を有する有機ケイ素化合物をも包含する概念である。
【0025】Si-N結合を有する有機ケイ素化合物の代表的なものが、オルガノシラザン化合物や、オルガノジシラザン化合物である。これらに限らず、要するに有機化合物であり、かつSi-N結合を有するものである限り、その分子構造の如何を問わずに利用可能である。これらの化合物は単一種類のものを用いても、二種類以上のものを併用しても良い。

30 【0026】その内、オルガノシラザン化合物の2、3の例を挙げると、分子中に1つのSi-N結合を有する（N、N-ジエチルアミノ）トリメチルシラン、N、O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド等や、分子中に複数のSi-N結合を有するN、N'-ビス（トリメチルシリル）-1、4-ブタンジアミン等がある。例示として、（N、N-ジエチルアミノ）トリメチルシランと水との反応式を「化2」に、（N、N-ジエチルアミノ）トリメチルシランとハロゲン酸HXとの反応式を「化3」に示す。

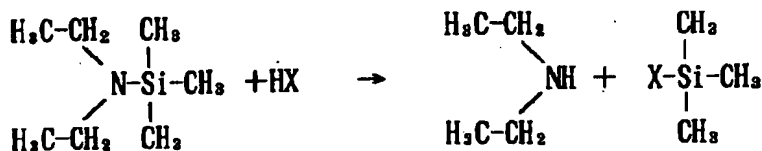
【0027】

40 【化2】



【0028】

【化3】

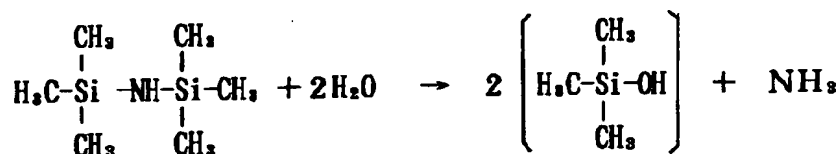


【0029】又、他のタイプの、オルガノジシラザン化合物やオルガノトリシラザン化合物等と呼ばれるオルガノシラザン化合物の例として、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンや、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザンが挙げられる。例示として、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラ*

* ザンと水との反応式を「化4」に、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンとハロゲン酸HXとの反応式を「化5」に示す。

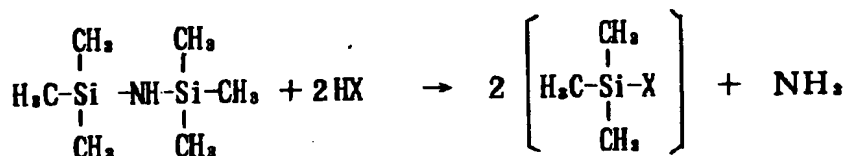
【0030】

【化4】



【0031】

※ ※ 【化5】



【0032】Si-N結合を有する有機ケイ素化合物の非水電解液に対する添加量については、非水電解液中の水分量が通常約1ミリモル/リットル以上であるという理由から、これに対応して1ミリモル/リットル以上を添加することが好ましい。本発明の作用・効果の面から、添加量の上限の限定はない。しかし、非水電解液の導電率を下げるという理由からは、0.5モル/リットルを超える添加は好ましくない。

【0033】以上のような本発明の有機ケイ素化合物を添加する方法には限定がなく、例えば電池組付け前に非水電解液に添加しても、電池組付け後の封缶前に電池容器内に直接添加しても良い。非水電解液に添加した有機ケイ素化合物の分散状態には別段の限定がない。

【0034】〔5. 非水電解液電池の正極〕正極の構成は、本発明の構成の主要部ではないから、本発明の構成の主要部と矛盾しない限りにおいて、何ら限定なく公知のあるいは任意の構成を採用することができる。

【0035】例えば非水電解液電池がリチウムイオン電池である場合には、正極の活物質としてLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄等の少なくとも一種と、導電助剤及びバインダとを混合溶剤にてペースト状にした合剤を、正極集電体であるアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレス機にて圧縮成形するという手法を用いることもできる。

【0036】〔6. 非水電解液電池の負極〕負極の構成

は、本発明の構成の主要部ではないから、本発明の構成の主要部と矛盾しない限りにおいて、何ら限定なく公知のあるいは任意の構成を採用することができる。

【0037】例えば非水電解液電池がリチウムイオン電池である場合には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出できる易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、黒鉛化材料等の任意の炭素材料を使用できる。そしてこれらの負極活物質の少なくとも一種とバインダとを混合溶剤にてペースト状にした合剤を、負極集電体である銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレス機にて圧縮成形するという手法を用いることもできる。

【0038】上記の、非水電解液電池がリチウムイオン電池である場合における正極、負極のそれぞれの構成は、そのいずれか一方を、金属リチウムに置き換えることもできる。

【0039】〔7. 非水電解液電池の構成〕電池の全体的構成は、本発明の構成の主要部ではないから、本発明の構成の主要部と矛盾しない限りにおいて、何ら限定なく公知のあるいは任意の構成を採用することができる。

【0040】例えば電池形状については、円筒型、角型等に行うことができる。円筒型電池にする場合には、正極と負極とをセパレータを介して対向させ、円筒状に巻回し、これを電池缶に入れ電解液を注入するという一般的な方法を採用することもできる。

【0041】

【実施例】次に、第1発明及び第2発明の実施例について説明する。

【0042】【実施例1】三菱化学製の電解液(1mol/LのLiPF₆/EC+DEC(1:1))50mLに対して、500ppmのイオン交換蒸留水と、その1.4倍モルの1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン(チッソ製。以下、「HMTS」と言う)を加えて、サンプルびんに密封した。その試料を室温下に7日間放置した後、試料電解液中の酸量を0.1mol/LのNaOH水溶液(和光純薬工業製)で中和滴定法により定量した。

【0043】一方、比較のために、上記電解液に500ppmのイオン交換蒸留水を加えたがHMTSは添加しなかった例についても、同様にして定量を行った。

【0044】その結果、HMTSを添加しなかった例では加えられた水の2倍モルのフッ酸が検出されたが、HMTSは添加した例ではフッ酸が検出されなかった。

【0045】【実施例2】実施例1におけるHMTSに代えて、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン(チッソ製。以下、「HMD S」と言う)をHMTSと等モル量添加した点以外は全て実施例1と同じ条件で行った。

【0046】その結果、HMD Sを添加しなかった例では加えられた水の2倍モルのフッ酸が検出されたが、HMD Sを添加した例ではフッ酸が検出されなかった。

【0047】【実施例3】LiMn₂O₄(本荘ケミカル工業製)18.5重量部、アセチレンブラック(東海カーボン製)1.5重量部、ポリフッ化ビニリデン粉末(クレハ化学製)8重量部、N-メチルピロリドン(和光純薬工業製)72重量部を十分混合することにより、スラリーを得た。

【0048】このスラリーを、アブリケータを用いて厚さ20μmのアルミ箔(正極集電体)上に塗布し、乾燥プレスして、両面にLiMn₂O₄を塗布した厚さ160μmの正極材料を得た。

【0049】一方、黒鉛(大阪ガス製のMCMB)100重量部に対して、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液100重量部を十分混合することにより、スラリーを得た。このスラリーを、アブリケータを用いて厚さ10μmの銅箔(負極集電体)上に塗布し、乾燥プレスして、両面に炭素材料を塗布した厚さ100μmの負極材料を得た。

【0050】そして、上記正極材料を直径15mmの円盤状に打ち抜いたものを正極に、上記負極材料を直径17mmの円盤状に打ち抜いたものを負極に、更にポリエチレンセパレータ(東燃化学製)を直径19.5mmの円盤状に打ち抜いたものをセパレータに用いて、正極と負極をセパレータを介して対向させたコイン型電池を作成した。

【0051】上記電池に、電解液として、三菱化学製の

1mol/LのLiPF₆/EC+DEC(1:1)にイオン交換蒸留水500ppmとその1.4倍モルのHMTS(チッソ製)を加えて60°Cで96時間加熱したものを、注入した。そして封缶して本例の試作電池とした。

【0052】これとは別に、HMTSを加えない点以外は上記と同一である比較用の試作電池も構成した。

【0053】上記本例及び比較用の試作電池について1mA/cm²の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し更に4.2Vの定電圧で充電を続け(充電時間の合計は6時間)、続いて0.5mA/cm²の定電流で電池電圧が3.0Vになるまでの放電を行う、と言う充・放電過程を1サイクルとして、これを繰り返すことによりサイクル劣化試験を行った。

【0054】その結果は図1に示す通りであり、HMTSの添加によって電池のサイクル特性が著しく改善されたことが分かる。

【0055】【実施例4】実施例3におけるHMTSに代えて、HMD S(チッソ製)をHMTSと等モル量添加した点以外は全て実施例3と同じ条件で電池を試作し、サイクル劣化試験を行った。

【0056】その結果は図2に示す通りであり、HMD Sの添加によって電池のサイクル特性が著しく改善されたことが分かる。

【0057】【実施例5】実施例3におけるHMTSに代えて、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド(チッソ製。以下、「BSA」と言う)をHMTSと等モル量添加した点以外は全て実施例3と同じ条件で電池を試作し、サイクル劣化試験を行った。

【0058】その結果は図3に示す通りであり、BSAの添加によって電池のサイクル特性が著しく改善されたことが分かる。

【0059】【実施例6】実施例3におけるHMTSに代えて、(N, N-ジエチルアミノ)トリメチルシラン(チッソ製。以下、「DEATMS」と言う)をHMTSと等モル量添加した点以外は全て実施例3と同じ条件で電池を試作し、サイクル劣化試験を行った。

【0060】その結果は図4に示す通りであり、DEATMSの添加によって電池のサイクル特性が著しく改善されたことが分かる。

【図面の簡単な説明】

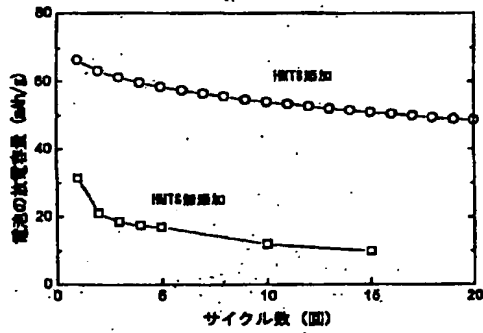
【図1】本発明例及び比較例の充・放電サイクル特性を示す図である。

【図2】本発明例及び比較例の充・放電サイクル特性を示す図である。

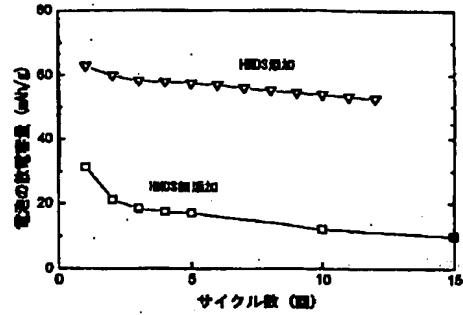
【図3】本発明例及び比較例の充・放電サイクル特性を示す図である。

【図4】本発明例及び比較例の充・放電サイクル特性を示す図である。

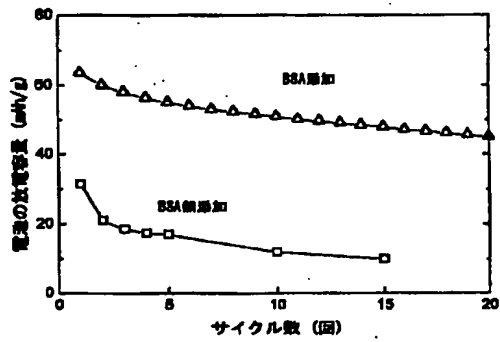
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

